

海生生物化石の続成作用によるストロンチウム同位体組成の変化に関する研究

著者	今野 直美
号	44
学位授与番号	1876
URL	http://hdl.handle.net/10097/38872

氏名・(本籍)	こんのなおみ 今 野 直 美
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1876号
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地学専攻
学位論文題目	海生生物化石の続成作用によるストロンチウム同位体組成の変化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 藤 卷 宏 和 教授 斎 藤 和 男 (山形大学), 秋 月 瑞 彦, 大 谷 栄 治, 吉 田 武 義, 谷 口 宏 充

論 文 目 次

Abstract

1. 序論

- 1-1. 海水中のSrと海生生物
- 1-2. 海水Sr同位体変動曲線
- 1-3. Sr同位体層序学
- 1-4. 海水Sr同位体組成を求める試料

2. 天然試料の分析

- 2-1. 現生の海生生物
 - 2-1-1. 産地
 - 2-1-2. Sr同位体組成およびRb・Sr量の測定
- 2-2. 板鰐類化石
 - 2-2-1. 産地
 - 2-2-2. Sr同位体組成およびRb・Sr量の測定
 - 2-2-3. 海水Sr同位体変動曲線との比較

3. 海生生物の硬組織と海水組成溶液間のSr同位体組成に関する変質

- 3-1. 試料・実験方法
- 3-2. Sr同位体組成と濃度データの処理方法
- 3-3. Sr濃度変化と実験におけるSrの収支
- 3-4. 反応速度定数と活性化エネルギー
- 3-5. Sr同位体比の変化
- 3-6. SEM観察

4. 化石と周囲の堆積物との関係

- 4-1. 産地

- 4-2. 試料
- 4-3. Sr同位体組成
- 4-4. 砂岩の構成鉱物，全岩化学組成
- 4-5. 考察
- 5. 議論
- 6. マンガンノジュール
 - 6-1. マンガンノジュールについて
 - 6-2. マンガンノジュール・クラストの年代測定とSr同位体比に関する研究
 - 6-3. 試料
 - 6-4. マンガンノジュール核の魚歯化石のSr同位体組成
 - 6-5. マンガンノジュールの核の年代と成長速度
- 7. 結論
- 謝辞
- 引用文献

論文内容要旨

海水中のストロンチウム(Sr)は滞留時間が海水循環に比べて非常に長いことからその同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)は現在全海洋で一定であり，それが海生生物の硬組織中に分別することなく保持される。このことを利用して海生生物の化石からその生物の生存当時，すなわち過去の海水のSr同位体比を求めることができる。化石や海成堆積物のSr同位体比データを集めて顕生累代における海水Sr同位体比の変遷をたどるとそれらは時代によって変動を続ける曲線となって示される。

海水のSr同位体組成は主に2つのフラックスのバランスで決定される。一つは大陸に多く分布する比の値の高いSrを含む岩石の風化によるフラックス（河川水の平均 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.712$ ），もう一つは海洋底玄武岩の風化や海底熱水活動によってマントルに起源を持つ同位体比の低いSr($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.703$)が供給されるフラックスである。グローバルな地質学的イベント（例えば造山運動，海洋底拡大速度の変化など）がこれらのフラックスを変化させることから，海水Sr同位体変動曲線の変動は地球に起きた様々なイベントを反映していると考えられている。また特に新生代以降，海水Sr同位体比は急な傾きを持って上昇しており，現在は顕生累代の中でも同位体比が最も高い時代の一つである。この急傾斜を用いて年代が未知である海成の試料のSr同位体組成を測定し，海水Sr同位体変動曲線の値と比較することで年代を求める手法(Sr同位体層序学)も提唱されている。

このように応用されている海水Sr同位体変動曲線の試料について，曲線の新生代部分は深海底を掘削して得られたコアサンプル中の炭酸塩を成分とする微化石(主に有孔虫)で，これは年代の精度が良く埋没後に大きな環境の変化を受けにくいことから試料として最も信頼されている。ところが深海底の堆積物はプレート運動によって順次沈み込んでいくため古い年代のものは海底には存在しない。従って白亜紀以前の試料は陸上に産する海成堆積物及び化石となる。陸上に産する堆積物は古い年代の試料が得られる反面，堆積後の環境の変化は大きく，試料の変質を考慮する必要がある。変動曲線を求める試料の変質を明らかにすることは重要であるがまだ解明されていない部分が多い。本研究では海生生物の硬組織が変質によって被るSr同位体組成に関する影響を室内実験および野外調査でサンプリングした試料から検証した。

まず、現世の海生生物について、異なる海域から採取された鯨の歯、貝殻、サンゴ骨格試料のSr同位体比の測定をおこなったところ、誤差の範囲でほぼ同じ値を示した。鯨の歯の組成はリン酸塩 (apatite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$)、貝、サンゴは炭酸塩(aragonite: CaCO_3)で、現世の海生生物では生息域、属種、組成に関わらずSr同位体組成は一定の値を示す($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.7091$)ことが確認された。測定で得られた値は現在の海水Sr同位体組成と一致している。

ついで年代がデボン紀から更新世にわたる互いに関連のない層準から採取された鯨の歯化石についてSr同位体比の測定をおこない、既存の海水Sr同位体変動曲線と比較したところ、おおむね一致していた。しかし、新生代について年代軸を拡大して詳細にみると測定値の変動傾向は既存の曲線と類似しているが、一致はしていなかった。

陸上から産出した鯨の歯化石のSr同位体比が深海底に産する有孔虫化石の持つ過去の海水Sr同位体比と一致しないことが示されたことで、鯨の歯を構成するリン酸塩と深海底堆積物の組成を代表する炭酸塩という組成の違いで変質がSr同位体組成に与える影響に違いがあるのかどうかを室内実験により明らかにすることを試みた。

海生生物の硬組織が受ける初期変質は海水中でおこる。本研究では海水組成の溶液(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} をほぼ海水と同じ濃度とした)に ^{86}Sr spikeを加えて実験前後のSrの収支を追うトレーサーとすると共に天然の試料と著しく異なるSr同位体組成とした。試料は現世の海生生物のSrを測定するのに用いた鯨の歯、サンゴ、貝、そして比較のため化石の鯨の歯、無機的に生成したfluorapatite, calciteの単結晶である。条件は2℃, 20℃, 40℃, 85℃, pH=5, pH=8でそれぞれの試料を10日, 30日, 60日, 120日間浸けた後、引き上げてSr同位体比を測定した。また、実験後の溶液中のSr濃度の測定をおこない、濃度変化から反応速度定数と反応の活性化エネルギーを求めた。

鯨の歯は現世、化石共に反応が速く、10日後には最低でも10%が溶解、溶液中のSrの17%以上が取り込まれていた。時間の経過、温度の上昇に従って反応は進み、溶液からの取り込みは85℃では10日後に100%に達してしまっている。この条件においての活性化エネルギーを求めると、鯨の歯は海水溶液中(2～85℃)でSrに関して拡散に律速した反応で変質がすみやかに進むことが明らかになった。

サンゴ骨格では30日後の溶液からの取り込みが突出しているが、溶液からのSrの取り込みは其他どの温度域でも2～4%、最大で10% (85℃, 60日後) 程度である。また、試料の溶解については最大でも3%ほどで、低温域ではごくわずかしき溶解していなかった。活性化エネルギーの値からサンゴは海水中で溶解/沈殿反応に律速して変化していくことがわかった。鯨の歯に比べると反応速度は遅く、変化も遅い。

貝殻の場合、全体的に生物源リン酸塩よりも反応の程度は小さい。溶液への溶解は非常に少量で低温域では百分率をとるとほとんどゼロである。温度が高くなるとわずかながら溶解し、その最大値は85℃, 120日後で1.4%であった。一方で溶液からのSr取り込みの方は低温(2℃)でも3～9%, 85℃では約8～30%存在し、貝殻について、溶解はほとんどしないが溶液からの取り込みは低温でもおこっていることが分かった。

化石が受けるSrに関する変質と周囲の堆積物との関係を知るために現在陸上にある海生層で同一層準中に鯨の歯化石 (リン酸塩) と貝化石 (炭酸塩) が共存している場所からの試料を採取、分析して比較をおこなった。試料採集地点は宮城県遠田郡涌谷町追戸に分布する中期中新世(15Ma)の浅海成の砂岩(追戸砂岩)で、鯨の歯化石と貝化石について調べた。

鯨の歯化石については歯をエナメロイドと象牙質とに分けて測定した。歯の形態として口腔に露出している部分を歯冠、顎骨との接続部は歯根とよばれている。組織に関しては歯冠の表面を覆う硬質なエ

ナメロイド、内側を充填する象牙質に分けられる。歯根部分は象牙質と同質である。歯の平均的組成はapatite70%、有機物20%、水分10%となっているが、エナメロイドは無機質であるapatiteが92~98%を占める。

結果はエナメロイドについては15Ma当時の海水Sr同位体変動曲線からのデータとよく一致するものの、象牙質で低い値を示し、化石全体では変質で比の値が変化していた。周囲の土壌は低い比の値を持っている。貝化石のSr同位体比は15Ma当時の海水の比の値と一致していた。生物源リン酸塩と炭酸塩のSr同位体比の保存状態は実験における反応の速さの違いと調和的である。どちらの組成でも長時間Sr同位体比の値の異なる間隙水と接していると反応が進み、比の値が変化していくが、陸上で間隙水は元の海水と大きく異なる同位体比を持つことがほとんどであるため、見かけの変化が大きくなる。特に歯化石の象牙質部分は変化が速く、長時間初生値を保持するのは困難であると予想される。海生生物の化石から過去の海水Sr同位体組成を求める際には堆積環境についての検討が必須である。生物源リン酸塩を主体とする化石の場合は細心の注意が必要で、歯の場合はエナメロイド部分を分離して測定をおこなうべきである。

一方生物源炭酸塩を成分とする化石については変質に強いといえる。

マンガンノジュールは深海底に産するマンガン (Mn)、鉄 (Fe) を主成分とした化学堆積岩(生物が関与しているともいわれている)で金属資源として期待されている。産状は海底表面に常に現れた状態で保持されている。そのため、その形成年代を堆積年代から求めることが困難な試料である。本研究ではノジュールの形成年代を推定するのに核に魚歯化石を包有する試料を選び、歯化石のエナメロイド部分のSr同位体比を測定し、海水Sr同位体変動曲線と比較することでノジュールの年代に制約を与えることを試みた。

歯化石はマンガンノジュールに覆われて海水との相互作用が断たれるまでの間、海水との反応が続く。3試料のSr同位体比から求めた年代は32Ma, 27Ma, 10.5Maと新生代の値を示しており、新生代の海水はSr同位体比が一方向的に高い方向にシフトし続けていることから、新しい時代の海水による変質作用は同位体比を上昇させる。エナメロイドから得られたデータはノジュール形成年代のうち最も若い年代ということになる。また、ノジュールの核の魚歯化石を使って得られた年代とノジュールの最大径から求めた平均成長速度を求めた。それは1mm/Myrよりも遅く、ノジュールの最大径の値を用いたことを考慮するとさらに遅い可能性がある。

論文審査の結果の要旨

今野直美は現世の海生生物について、Sr同位体組成が誤差の範囲ではほぼ同じ値を持つことを示した。しかし、新生代については一致はしていなかった。彼女はその原因を室内実験により明らかにすることを試みた。その結果鯨の歯は現世、化石共に周囲の溶液とのSr交換反応が速く、時間の経過、温度の上昇に従って反応は進み、溶液からの取り込みは85℃では10日後に100%に達してしまっている。この条件における活性化エネルギーを求めると、鯨の歯は海水溶液中でSrに関して拡散に律速した反応で変質がすみやかに進むことが明らかになった。一方、サンゴ骨格では溶液からのSrの取り込みはその他どの温度域でも2~4%、最大で10%程度である。また、試料の溶解については両者とも最大でも3%ほどで、低温域ではごくわずかしき溶解していなかった。活性化エネルギーの値からサンゴは海水中で溶解/沈殿反応に律速して変化していくことがわかった。歯化石と比べると反応速度は遅く、変化も遅いことが明らかとなった。一方で現在陸上にある海生層で同一層準中に鯨の歯化石（リン酸塩）と貝化石（炭酸塩）が共存している場所からの試料を採取、分析して比較をおこなった結果、エナメロイドについては15Ma当時の海水Sr同位体変動曲線からのデータとよく一致するものの、象牙質で低い値を示し、化石全体では変質で比の値が変化していた。貝化石のSr同位体比は15Ma当時の海水の比の値と一致していた。生物源リン酸塩と炭酸塩のSr同位体比の保存状態は実験における反応の速さの違いと調和的である。どちらの組成でも長時間Sr同位体比の値の異なる間隙水と接していると反応が進み、比の値が変化していくが、陸上で間隙水は元の海水と大きく異なる同位体比を持つことがほとんどであるため、見かけの変化が大きくなる。特に歯化石の象牙質部分は変化が速く、長時間初生値を保持するのは困難であると予想される。海生生物の化石から過去の海水Sr同位体組成を求める際には堆積環境についての検討が必須である。生物源リン酸塩を主体とする化石の場合は細心の注意が必要で、歯の場合はエナメロイド部分を分離して測定をおこなうべきであるという重要な指摘がなされた。

以上のように今野直美は地中に埋没されると歯化石のSr同位体組成は周囲の環境によって短時間に変わってしまうこと、またそれが一次反応であることなどを整然と示すことが出来た。逆に歯化石類を海水のSr同位体変化曲線に載せて地質学的時計として使うには、どのような資料が必要であるかということについて断定的な示唆を与えた。例として三つの試料について実際の年代を求めてみせてそれが様々な状況証拠と矛盾しないことを示せた。このように今野直美は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を備えていることは明らかである。したがって今野直美提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として認める。